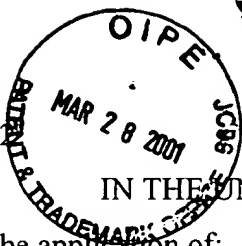


S-248



#3 2
04-26-01
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Michio TANIMOTO

Serial No. 09/778,747

Group: 1623

Filed: February 8, 2001

For: PROCESS FOR PRODUCING ACROLEIN AND ACYLIC ACID

The Honorable Commissioner
of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

March 28, 2001

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119

RECEIVED

MAR 30 2001

Sir:

TECH CENTER 1600/2900

Applicant is enclosing herewith the following certified priority document for
use in claiming the priority of the same under the provisions of 35 USC §119:

Japanese Application No. 2000-037550 filed February 16, 2000.

Applicant hereby claims priority of the above.

Respectfully submitted,

Richard A. Steinberg
Attorney for Applicants
Reg. No. 26,588

SHERMAN & SHALLOWAY
413 North Washington Street
Alexandria, Virginia 22314
(703) 549-2282



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-037550

出 願 人

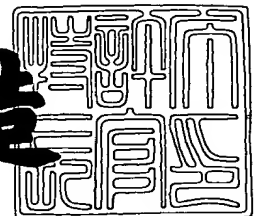
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3010821

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007228

【提出日】 平成12年 2月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 47/22

【発明の名称】 アクロレインおよびアクリル酸の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 谷本 道雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクロレインおよびアクリル酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固定床多管型反応器を用いてプロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、触媒として下記一般式（1）



（式中、Mo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、A はコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種の元素、B はリン、テルル、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、ニオブ、鉛、クロム、マンガンおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、C はアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも一種の元素、D はアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも一種の元素、E はケイ素、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、O は酸素を表し、a、b、c、d、e、f、g、h、i および x はそれぞれ Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E および O の原子数を表し、a = 1 2 のとき、b = 0 ~ 5、c = 0. 1 ~ 1 0、d = 0. 1 ~ 1 0、e = 1 ~ 2 0、f = 0 ~ 5、g = 0. 0 0 1 ~ 3、h = 0 ~ 3、i = 0 ~ 3 0、x は各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。）で表される複合酸化物で、下記の（イ）と（ロ）および／または（ハ）とが異なる複数種の触媒を調製し、固定床多管型反応器の各反応管内の触媒層を管軸方向に 2 層以上に分割して設けた反応帯に、原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように上記複数種の触媒を順次反応帯に充填することを特徴とするアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

（イ）占有容積

（ロ）焼成温度

（ハ）アルカリ金属元素の種類および／または量

【請求項 2】 反応帯の数が 2 または 3 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 プロピレン濃度が 9 容量% 以上の原料ガスを導入する請求項 1 または 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はアクロレインおよびアクリル酸の製造方法に関し、詳しくはプロピレンをモリブデンービスマス系酸化触媒の存在下に気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固定床多管型反応器を用いプロピレンをモリブデンービスマス系酸化触媒の存在下に分子状酸素または分子状酸素含有ガスで気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造することは工業的に広く行われている。

【 0 0 0 3 】

この気相酸化は大きな発熱を伴う反応であるため、各反応管の触媒層にホットスポットが発生しやすい。ホットスポットが発生すると反応が過度に進んでアクロレインおよびアクリル酸の収率が低下し、またホットスポット部での過度の発熱によって触媒が劣化し、長期にわたり安定して酸化反応を実施できなくなる。特に、生産性を高めるために原料プロピレン濃度を高くしたり、あるいは空間速度を大きくすると、上記ホットスポットの問題は顕著なものとなる。このホットスポットの発生を抑制するために、いくつかの方法が提案されている。

【 0 0 0 4 】

例えば、特開昭 5 5 - 1 1 3 7 3 0 号公報には、モリブデンービスマス系酸化触媒の D 成分を構成する金属 (K、R b、C s、T l) の種類および／または量を変えて活性の異なる複数種の触媒を調製し、これら触媒を原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように順次充填する方法が記載されている。しかし、この方法の場合、D 成分の含量が他の成分に比べて少ないため、活性の異なる複数種の触媒を再現性よく製造することができない。また、この方法によれば、原料ガス中のプロピレン濃度を高めることができるとされているが、実施例によって実際にその効果が確認されている原料ガス中のプロピレン濃度は 8 容量 % である (実施例 7 参照)。

【 0 0 0 5 】

特開平 8 - 3 0 9 3 号公報には、焼成温度を変更して調製した活性の異なる複数種の触媒を原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように順次充填する方法が記載されている。しかし、この方法の場合、焼成により活性を制御することは可能ではあるが、焼成に通常使用する焼成炉は、炉内に温度分布が存在するため、特に触媒を大量に生産する場合には、活性の異なる複数種の触媒を再現性よく製造することが困難となる可能性がある。また、この方法における原料ガス中のプロピレン濃度は 3 ~ 1 5 容量%であると記載されているが、実施例によって実際にその効果が確認されているプロピレン濃度は 7 . 4 容量%である参照)。

【 0 0 0 6 】

本出願人も、ホットスポットの発生もしくはホットスポット部の蓄熱を抑制する方法として、占有容積の異なる複数種の触媒を調製し、これら触媒を原料ガス入口側から出口側に向かって占有容積が小さくなるように充填する方法を提案している(特開平 4 - 2 1 7 9 3 2 号公報参照)。しかし、この方法では、反応管径により触媒の占有容積の大きさが制限されるため、所望の複数種の触媒を反応管に充填して使用するのが困難となる場合もある。このため、ホットスポットの発生の抑制については、なお十分に満足できるものではない。

【 0 0 0 7 】

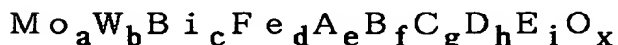
【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術に比べて、反応層でのホットスポットの発生もしくはホットスポット部での蓄熱をより効果的に抑制し得る、特に原料ガス中のプロピレン濃度を高くしてもホットスポットの発生もしくはホットスポット部での蓄熱をより効果的に抑制し得る、工業的に有利なアクロレインおよびアクリル酸の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

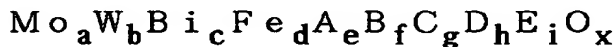
本発明によれば、一般式 (1)



(式中の記号は後記のとおりである。)で表されるモリブデンービスマス系酸化触媒の(イ)占有容積、(ロ)焼成温度、および(ハ)アルカリ金属元素の種類および/または量に関し、(イ)と(ロ)および/または(ハ)とを変えることによって活性の異なる複数種の触媒を調製し、これら触媒を複数の反応帯に原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように順次充填することにより上記課題が達成できることがわかった。

【0009】

すなわち、本発明は、固定床多管型反応器を用いてプロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、触媒として一般式(1)



(式中、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはリン、テルル、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、ニオブ、鉛、クロム、マンガןおよび亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Cはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも一種の元素、Dはアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも一種の元素、Eはケイ素、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、g、h、iおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、EおよびOの原子数を表し、a=12のとき、b=0~5、c=0.1~10、d=0.1~10、e=1~20、f=0~5、g=0.001~3、h=0~3、i=0~30、xは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。)で表される複合酸化物で、下記の(イ)と(ロ)および/または(ハ)とが異なる複数種の触媒を調製し、固定床多管型反応器の各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた反応帯に、原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように上記複数種の触媒を順次反応帯に充填することを特徴とするアクロレインおよびアクリル酸の製造方法である。

(イ) 占有容積

(ロ) 焼成温度

(ハ) アルカリ金属元素の種類および／または量

本発明は、本出願人が先に提案した方法（特開平4-217932号公報）の改良に係わるものであり、触媒占有容積のほかに、焼成温度および／またはアルカリ金属元素の種類（および／または量）を変更して得られる活性の異なる複数種の触媒を用いることにより、ホットスポットの発生もしくはホットスポット部の蓄熱をより効果的に抑制でき、また原料ガス中のプロピレン濃度を高めることが可能となったものである。さらに、本発明によれば、所望の活性の異なる複数種の触媒を従来方法に比べて再現性よく製造することが可能である。

【0010】

なお、本発明の「活性」は、プロピレンの転化率をもって評価する。

【0011】

【発明の実施の形態】

一般式（1）で表されるモリブデンービスマス系酸化触媒は公知であり、例えば、特開昭50-13308号、特開昭50-47915号各公報には、Mo、Bi、Fe、SbおよびNiを含み、さらにK、RbおよびCsの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒、特開昭64-56634号公報には、Mo、BiおよびFeを含み、さらにNiおよびCoの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒、特公昭47-42241号公報には、Mo、Bi、Fe、Co、Wおよびアルカリ金属を必須成分とする触媒、特公昭56-52013号公報には、Mo、BiおよびFeを含み、さらにMg、Ca、Zn、CdおよびBaの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒が記載されている。本発明のモリブデンービスマス系酸化触媒は、方法、出発原料などについて従来技術と同様にして調製することができる。

【0012】

本発明においては、一般式（1）で表されるモリブデンービスマス系酸化触媒であって、（イ）占有容積と（ロ）焼成温度および／または（ハ）アルカリ金属元素の種類および／または量とが異なる複数種の活性の異なる触媒を調製する。なお、一般式（1）で表されるモリブデンービスマス系酸化触媒は一般に用いられている担体、例えば、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、シリカ、酸

化ジルコニウム、酸化チタンなどに担持して使用してもよい。

【0013】

本発明にいう「占有容積」とは、触媒を反応帯に充填したとき、各触媒粒子が占める空間を意味する。この占有容積が異なる触媒およびその調製などについては特開平4-217932号公報を参照することができる。具体的には、触媒粒子が球状の場合、その直径を変更することにより占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、直径を3～15mmの範囲内で変更して調製した球状触媒が好適に用いられる。円柱状触媒の場合、その直径および／または長さを変更することにより占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、直径および／または長さを3～15mmの範囲で変更して調製した円柱状触媒が好適に用いられる。また、リング状触媒の場合、その外径および／またはリング高さを変更することにより占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、外径および／またはリング高さを3～15mmの範囲内で変更して調製したリング状触媒が好適に用いられる。リング状触媒の場合、その内径は占有容積に影響を与えるものではなく、任意とすることができる。上記の占有容積、直径、高さなどは反応帯に充填する触媒粒子の平均値を意味する。

【0014】

本発明で使用する触媒の形状には特に制限はなく、球状、円柱状（ペレット状）あるいはリング状など、いずれでもよい。もちろん、球状の場合、真球である必要はなく実質的に球状であればよい。円柱状あるいはリング状の場合も同様である。

【0015】

本発明の「焼成温度」とは、触媒調製時に活性を付与するために行う最終焼成温度を意味する。具体的には、例えば出発原料を混合して得られるスラリーを濃縮、乾燥した後、通常、成型した後、空気中で300～650℃、好ましくは400～600℃で焼成するが、この300～650℃の範囲内で焼成温度を変更して焼成温度の異なる触媒を得る。

【0016】

アルカリ金属元素の量に変更について、一般式（1）で規定する原子比（ $g =$

0. 0 0 1 ~ 3) の範囲で行うことはいうまでもない。

【0 0 1 7】

プロピレンの気相酸化反応は、一般式 (1) で表されるモリブデンービスマス系酸化触媒の、(イ) 占有容積、(ロ) 焼成温度、および (ハ) アルカリ金属元素の種類および／または量に関し、(イ) と (ロ) および／または (ハ) とを変えることによって活性の異なる複数種の触媒を調製し、これら触媒を複数の反応帯に原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように順次充填する点を除けば、従来公知の方法にしたがって行うことができる。

【0 0 1 8】

具体的には、例えば、プロピレン 1 ~ 1 5 容量%、分子状酸素 3 ~ 2 0 容量%、水蒸気 0 ~ 6 0 容量%、不活性ガス（窒素、炭酸ガスなど）2 0 ~ 8 0 容量% などからなる混合ガスを 2 5 0 ~ 4 5 0 °C の温度 0. 1 ~ 1 M P a の圧力下、3 0 0 ~ 5, 0 0 0 h⁻¹ (S T P) の空間速度で触媒層に導入すればよい。

【0 0 1 9】

特に、本発明の方法は、原料ガス中のプロピレン濃度が 9 容量%以上、好ましくは 9. 5 容量%以上、より好ましくは 1 0 ~ 1 5 容量%という高プロピレン原料の気相酸化に好適である。

【0 0 2 0】

【発明の効果】

本発明で使用する触媒は再現性に優れ、大量生産に適している。すなわち、均一な性能を有する触媒として、大量生産することができる。

【0 0 2 1】

本発明の方法によれば、ホットスポットの発生もしくはホットスポット部での蓄熱を効果的に防止することができる。このため、アクロレインおよびアクリル酸を高選択率、高収率で製造することができる。また、触媒劣化が防止され、触媒を長期にわたり安定して使用することができる。

【0 0 2 2】

さらに、本発明の方法によれば、高原料濃度、高空間速度などの高負荷の反応条件下でも、特に原料ガス中のプロピレン濃度を高くしても、アクロレインおよ

びアクリル酸を高選択率、高収率で製造することができる。かくして、生産性が向上する。

【0023】

このように、本発明の方法はアクロレインおよびアクリル酸の工業的規模での生産に極めて有用なものである。

【0024】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、転化率、選択率および単流収率は次のように定義される。

プロピレン転化率（モル％）＝（反応したプロピレンのモル数）／（供給したプロピレンのモル数）（×100）

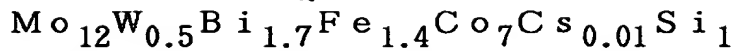
選択率＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸の合計モル数）／（反応したプロピレンのモル数）（×100）

単流収率＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸の合計モル数）／（供給したプロピレンのモル数）（×100）

参考例 1

（触媒の調製）

イオン交換水 1 L（リットル）に硝酸コバルト 9.62 g および硝酸第二鉄 2.67 g を溶解した。また、硝酸ビスマス 9.2 g を濃硝酸 50 ml とイオン交換水 200 ml とからなる硝酸水溶液に溶解した。別に、加熱したイオン交換水 3 L にパラモリブデン酸アンモニウム 1,000 g およびパラタングステン酸アンモニウム 64 g を添加し、攪拌しながら溶解した。得られた溶液に上記別途調製した 2 つの水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸セシウム 0.9 g をイオン交換水 50 ml に溶解した水溶液および 20 質量％濃度のシリカゾル 14.1 g を順次添加した後、塩基性硝酸ビスマス（関東化学（株）製）17.8 g を添加した。このようにして得られたスラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。次いで、得られた固形物を粉碎し、外径 6 mm、内径 2 mm、長さ 6 mm のリング状に成型し、空気流通下 480℃ で 8 時間焼成して触媒（1）を得た。この触媒（1）の金属元素組成（酸素を除く原子比；以下同じ）は次のとおりであった。



触媒（１）の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属（Cs）の原子比（モリブデン＝１２として；以下、同じ。）は次のとおりであった。

占有容積：１７０mm³

焼成温度：４８０℃

Csの原子比：０．０１

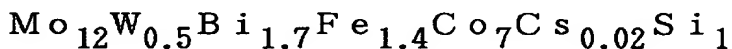
（酸化反応）

触媒（１）４００mlを２５mmφのステンレス鋼反応器に充填した。この反応器にプロピレン５容量％、酸素１０容量％、水蒸気２５容量％、および窒素などからなる不活性ガス６０容量％の混合ガスを接触時間２．４秒にて導入し、反応温度３２０℃、入口圧力０．２MPaで酸化反応を行った。結果を表１に示す。

参考例 2

（触媒の調製）

参考例１において、硝酸セシウムの量を１．８gに変更し、触媒の形状を外径９mm、内径２mm、長さ９mmのリング状に成型し、また４９０℃で焼成した以外は参考例１と同様に触媒（２）を調製した。この触媒（２）の金属元素組成は次のとおりであった。



触媒（２）の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属（Cs）の原子比は次のとおりであった。

占有容積：５７３mm³

焼成温度：４９０℃

Csの原子比：０．０２

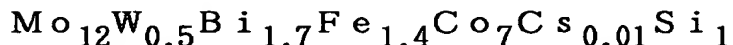
（酸化反応）

参考例１において、触媒（１）の代わりに触媒（２）を用いた以外は参考例１と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表１に示す。

参考例 3

（触媒の調製）

参考例 1 において、触媒の形状を外径 9 mm、内径 2 mm、長さ 9 mm のリング状に成型し、また 5 0 0 °C で焼成した以外は参考例 1 と同様に触媒 (3) を調製した。この触媒 (3) の金属元素組成は次のとおりであった。



触媒 (3) の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属 (Cs) の原子比は次のとおりであった。

占有容積 : 5 7 3 mm³

焼成温度 : 5 0 0 °C

Cs の原子比 : 0 . 0 1

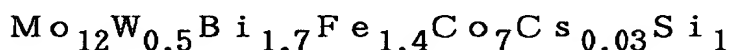
(酸化反応)

参考例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (3) を用いた以外は参考例 1 と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

参考例 4

(触媒の調製)

参考例 1 において、硝酸セシウムの量を 2 . 8 g に変更し、また触媒の形状を外径 9 mm、内径 2 mm、長さ 9 mm のリング状に成型した以外は参考例 1 と同様に触媒 (4) を調製した。この触媒 (4) の金属元素組成は次のとおりであった。



触媒 (4) の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属 (Cs) の原子比は次のとおりであった。

占有容積 : 5 7 3 mm³

焼成温度 : 4 8 0 °C

Cs の原子比 : 0 . 0 3

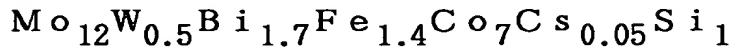
(酸化反応)

参考例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (4) を用いた以外は参考例 1 と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

参考例 5

(触媒の調製)

参考例 1 において、硝酸セシウムの量を 4.6 g に変更し、また 530℃ で焼成した以外は参考例 1 と同様に触媒 (5) を調製した。この触媒 (5) の金属元素組成は次のとおりであった。



触媒 (5) の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属 (Cs) の原子比は次のとおりであった。

占有容積 : 170 mm³

焼成温度 : 530℃

Cs の原子比 : 0.05

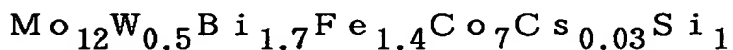
(酸化反応)

参考例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (5) を用いた以外は参考例 1 と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

参考例 6

(触媒の調製)

参考例 4 において、触媒の形状を外径 7 mm、内径 2 mm、長さ 7.5 mm のリング状に成型した以外は参考例 4 と同様に触媒 (6) を調製した。この触媒 (6) の金属元素組成は次のとおりであった。



触媒 (6) の触媒占有容積、焼成温度およびアルカリ金属 (Cs) の原子比は次のとおりであった。

占有容積 : 289 mm³

焼成温度 : 480℃

Cs の原子比 : 0.03

(酸化反応)

参考例 4 において、触媒 (4) の代わりに触媒 (6) を用いた以外は参考例 4 と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

参考例	触媒	プロピレン転 化率 (モル%)	アクロレイン+ アクリル酸選択 率 (モル%)	アクロレイン+ アクリル酸単流 収率 (モル%)
1	(1)	98.2	93.5	91.8
2	(2)	82.5	96.4	79.5
3	(3)	84.1	95.8	80.6
4	(4)	83.0	96.0	79.7
5	(5)	81.4	96.3	78.4
6	(6)	88.4	95.4	84.3

【0026】

実施例 1

25mmφのステンレス鋼製反応器に原料ガス入口側から出口方向側に向かって触媒(2)500ml、触媒(1)1,000mlの順に充填した。この反応器にプロピレン10容量%、酸素16容量%、水蒸気10容量%および窒素などからなる不活性ガス64容量%の混合ガスの接触時間2秒にて導入し、入口圧力0.2MPaで8,000時間にわたって反応を継続した。反応初期および8,000時間経過時の性能を表2に示す。

実施例 2

実施例1において、触媒(2)の代わりに触媒(3)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

実施例 3

実施例1において、触媒(2)の代わりに触媒(4)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

比較例 1

実施例1において、触媒(2)の代わりに触媒(5)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

	触媒	反応時間 (h)	反応温度 (℃)	ホット スポット 温度 (℃)	プロピレン転 化率 (モル%)	アクロレイン+ アクリル酸選択 率 (モル%)	アクロレイン+ アクリル酸単流 収率 (モル%)
実施例 1	(2)+(1)	反応初期	305	378	98.1	96.2	94.4
		8,000	320	385	98.3	96.5	94.9
実施例 2	(3)+(1)	反応初期	305	383	98.5	95.6	94.2
		8,000	318	388	98.0	95.7	93.8
実施例 3	(4)+(1)	反応初期	305	380	98.2	95.8	94.1
		8,000	320	390	98.0	96.0	94.1
比較例 1	(5)+(1)	反応初期	307	377	97.9	95.9	93.9
		8,000	345	407	97.1	94.8	92.1

【 0 0 2 8 】

実施例 4

25mmφのステンレス鋼製反応器に原料ガス入口側から出口側に向かって触媒(2)500ml、触媒(6)500ml、触媒(1)500mlの順に充填した。この反応器にプロピレン12容量%、酸素19容量%、水蒸気10容量%および窒素などからなる不活性ガス59容量%の混合ガスの接触時間2秒にて導入し、入口圧力0.2MPaで8,000時間にわたって反応を継続した。反応初期および8,000時間経過時の性能を表3に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 3】

	触媒	反応時間 (h)	反応温度 (℃)	ホット スポット 温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクロレイン +アクリル酸 選択率 (モル%)	アクロレイン +アクリル酸 単流収率 (モル%)
実施例	(2)+(6)	反応初期	307	384	98.0	95.8	93.9
4	+(1)	8,000	322	391	98.1	96.0	94.2

【0030】

実施例 5

実施例 1 において、導入する混合ガスをプロピレン 8 容量%、酸素 14 容量%、水蒸気 10 容量%および窒素などからなる不活性ガス 68 容量%の混合ガスに変更した以外は実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 4 に示す。

【0031】

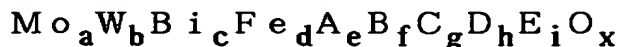
【表 4】

	触媒	反応時間 (h)	反応温度 (℃)	ホット スポット 温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクロレイン +アクリル酸 選択率 (モル%)	アクロレイン +アクリル酸 単流収率 (モル%)
実施例	(2)+(1)	反応初期	310	370	98.2	96.4	94.7
5		8,000	318	372	98.0	96.5	94.6

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固定床多管型反応器を用い、一般式（１）



（ＡはＣｏ、Ｎｉから選ばれる少なくとも一種の元素、ＢはＰ、Ｔｅ、Ａｓ、Ｂ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｃｅ、Ｎｂ、Ｐｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｚｎから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｃはアルカリ金属元素、Ｄはアルカリ土類金属元素、ＥはＳｉ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｏは酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i および x はそれぞれＭｏ、Ｗ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、ＥおよびＯの原子数を表し、 $a=12$ のとき、 $b=0\sim5$ 、 $c=0.1\sim10$ 、 $d=0.1\sim10$ 、 $e=1\sim20$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0.001\sim3$ 、 $h=0\sim3$ 、 $i=0\sim30$ 、 x は各々の元素の酸化状態によって定まる数値）の触媒の存在下にプロピレンを気相酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に、反応層でのホットスポットの発生もしくはホットスポット部での蓄熱を効果的に抑制する。

【解決手段】 下記の（イ）と（ロ）および／または（ハ）とが異なる複数種の触媒を調製し、各反応管内の触媒層を管軸方向に２層以上に分割して設けた反応帯に、原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるように順次充填する。（イ）占有容積。（ロ）焼成温度。（ハ）アルカリ金属元素の種類および／または量。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 6 月 1 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名 株式会社日本触媒